Requested Patent:

EP0087098A2

Title:

S-TRIAZINE DERIVATIVES

Abstracted Patent:

<u>U</u>S4617390

**Publication Date:** 

1986-10-14

Inventor(s):

HOPPE UDO (DE); SEIB KARL (DE); NAEGELE PAUL (DE); MARTIN ROLAND

(DE)

Applicant(s):

BASF AG (DE)

Application Number:

US19850741194 19850604

Priority Number(s):

DE19823206398 19820223

IPC Classification:

Equivalents:

AU1176083, AU557103, DE3206398, JP1703314C, JP3069905B, JP58157774, US4724137

#### ABSTRACT:

I where the individual radicals R are identical or different and are each hydrogen, an alkali metal, or ammonium which is unsubstituted or substituted by organic radicals, or are each C1-C20-alkyl or a polyoxyethylene radical which contains from 1 to 10 ethylene oxide units and whose terminal OH group may be etherified by an alcohol of 1 to 3 carbon atoms, are used as sun screen agents.

(1) Veröffentlichungsnummer:

0 087 098

**A2** 

#### 12

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 83101389.1

(5) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 D 251/54** A 61 K 7/44

22 Anmeldetag: 14.02.83

- Annicideray. 14.02.03

(30) Priorität: 23.02.82 DE 3206398

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 31.08.83 Patentblatt 83/35

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL 71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft Carl-Bosch-Strasse 38 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Hoppe, Udo, Dr. Lottbeker Weg 7 D-2000 Hamburg 65(DE)

72) Erfinder: Selb, Karl, Dr. Kriemhildstrasse 36 D-6940 Weinheim(DE)

22 Erfinder: Naegele, Paul Wiesenstrasse 9 D-6708 Neuhofen (DE)

(72) Erfinder: Roland, Martin, Dr. Hasenstrasse 60 D-6750 Kaiserslautern(DE)

## 54 s-Triazinderivate und ihre Verwendung als Lichtschutzmittel.

57 Verwendung von Verbindungen der Formel I

in der die Reste R gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Alkalimetall, ggf. durch organische Reste substituiertes Ammonium,  $C_1$  - bis  $C_{20}$ -Alkyl oder einen Polyoxyethylenrest mit 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten, deren endständige OH-Gruppe durch einen Alkohol mit 1 bis 3 C-Atomen verethert sein kann, stehen, als Lichtschutzmittel.

O.Z. 0050/35752

## s-Triazinderivate und ihre Verwendung als Lichtschutzmittel

Die Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter s-Triazine, die an den Kohlenstoffatomen durch Reste der p-Aminobenzoesäure, ihren Salzen und/oder ihren Alkyl- oder Polyethylenglykolestern substituiert sind, als Lichtschutzmittel sowohl für die menschliche Haut als auch für sonstige technische Bereiche.

- Die Erfindung betrifft ferner neue s-Triazine, die an mindestens einem Kohlenstoffatom durch den Rest eines p-Aminobenzoesäureesters und an den übrigen durch die vorgenannten Reste substituiert sind.
- Der als UV-B-Strahlung bezeichnete Bereich zwischen 280 und 320 nm des Sonnenlichtes oder künstlicher Lichtquellen ist bekanntlich für die Erythembildung auf der menschlichen Haut verantwortlich. Das Maximum der Wirksamkeit der UV-Strahlung für die Erythembildung liegt bei 297 nm, wenn die Strahlungsintensität für alle Wellenlängen gleich groß ist. Beim Sonnenlicht mit Strahlung unterschiedlicher Intensität ist dieses Maximum auf 308 nm verschoben.
- Durch geeignete Filtersubstanzen für den UV-B-Bereich
  gelingt es, die Erythembildung zumindest zu verzögern. Die
  Pigmentbildung in der Haut, welche die Ursache für die
  Bräunung darstellt, soll dagegen nicht verhindert werden.
- Die UV-Strahlung ist darüber hinaus auch eine wichtige
  Einflußgröße bei der Alterung von Polymeren und kann
  beispielsweise die Umwandlung bestimmter Farbstoffe oder
  Zersetzungen im Polymermolekül selbst bewirken, so daß
  auch für solche Produkte Filtersubstanzen als Stabilisatoren nahezu unentbehrlich sind.

In den vergangenen 40 bis 50 Jahren ist eine große Anzahl von Verbindungen auf ihre Filterwirkung im UV-B-Bereich untersucht worden. Bei diesen Untersuchungen speziell von Verbindungen für den Lichtschutz der menschlichen Haut mußte dabei neben der Filterwirksamkeit im Bereich der 5 Erythembildung auch die noch zu erhaltende Durchlässigkeit im Bereich der UV-A-Strahlung, welche die Pigmentbildung bewirkt, berücksichtigt werden. Schließlich sollten solche Substanzen auch haut- und schleimhautverträglich, nicht toxisch und auch nicht durch Sauerstoff, Wärme und 10 UV-Strahlung zersetzlich sein. In der Kosmetik wichtige Erfordernisse bestehen auch in der Lagerstabilität, Fehlen von Eigengeruch sowie in der Verträglichkeit mit den sonstigen üblicherweise verwendeten kosmetischen Rohstoffen.

- 2 -

In der Praxis haben sich von den zahlreichen geprüften Verbindungen im Hinblick auf die vorgenannten Erfordernisse nur relativ wenige Substanzklassen bewährt – es sei in diesem Zusammenhang auf Chemische Rundschau 24, 1097 ff (1971) verwiesen. In dieser Literaturstelle werden z.B. p-Methoxyzimtsäureester, p-Aminobenzoesäureester und Hydroxybenzophenon als derartige Substanzklassen angegeben.

Ein Nachteil, der diesen und vielen an dieser Stelle nicht genannten Verbindungen anhaftet, ist ihre noch zu hohe für die optimale Wirksamkeit erforderliche Einsatzmenge, die bei kosmetischen Präparaten möglichst vermieden werden sollte, da dann auch bei Substanzen mit geringster gemessener Toxizität schädliche Nebenwirkungen nicht ausgeschlossen werden können. Das Ziel der Erfindung bestand daher darin, Substanzen aufzufinden, die bei möglichst geringer Dosierung eine möglichst große Lichtschutzwirkung entfalten und gleichzeitig auch eine gute Durchlässigkeit für die pigmentbildende UV-A-Strahlung aufweisen, und die

ansonsten allen Kriterien bezüglich Stabilität, Nichttoxizität, Verträglichkeit mit den übrigen kosmetischen Hilfsstoffen und, sofern sie nicht löslich sind, auch hinsichtlich ihrer Emulgier- bzw. Dispergierbarkeit in den kosmetischen Trägerstoffen genügen.

Dieses Ziel wurde überraschenderweise mit Verbindungen erreicht, wie sie gemäß den Patentansprüchen 1 bis 3 definiert sind.

Besonders gute Ergebnisse wurden insbesondere mit den neuen Verbindungen erreicht, wie sie gemäß den Ansprüchen 2 und 3 definiert sind.

Es handelt sich um Umsetzungsprodukte des Cyanurchlorids oder -bromids (2,4,6-Trichlor(brom)-s-triazin) mit p-Amino-benzoesäureestern, die gegebenenfalls ganz oder teilweise zu den freien Säuren oder deren Salzen verseift oder mit Polyethylenglykolen ganz oder teilweise umgeestert sind.

Die freien Säuren sind aus Chem. Abst. Vol. 87 (1977), 85 289 v bekannt - sie dienen gemäß diesem Zitat als Zwischenprodukte für weitere Synthesen, jedoch nicht als Lichtschutzmittel oder kosmetische Hilfsstoffe. Die Ester sind aber in der Literatur nicht beschrieben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden s-Triazinderivate können hergestellt werden aus Cyanurchlorid oder -bromid, vorzugsweise Cyanurchlorid, und einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylester oder einem Polyoxyethylenester mit 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten, deren endständige OH-Gruppe durch einen Alkohol mit 1 bis 3 C-Atomen verethert sein kann, der p-Aminobenzoesäure. Sie werden mit dem Cyanurchlorid oder -bromid im Molverhältnis 3: 1 bis 4: 1 umgesetzt.

30

20

ı

10

15

30

Die erhaltenen Ester der Formel I, insbesondere die niederen Alkylester, können nun gewünschtenfalls umgewandelt werden, und zwar einmal durch Verseifung, wobei man die freien Säuren bzw. deren Salze erhält. Um zu neuen Verbindungen, wie sie in den Ansprüchen 2 und 3 definiert sind, zu gelangen, setzt man die Ester mit höchstens zwei Dritteln der zur Verseifung nötigen Menge an Verseifungsmitteln um. Als Verseifungsmittel wendet man z.B. NaOH, KOH,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $NH_3$ , Mono-, Di- oder Tri- $C_1$ - bis C<sub>4</sub>-alkylamine oder Mono-, Di- oder Tri-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkanolamine an; man erhält dann die Salze, die durch Ansäuern in die freie Säure umgewandelt werden können. Auch die direkte Umwandlung der Ester in die Säure ist mittels beispielsweise Schwefel- oder Salzsäure möglich, doch führt diese Methode häufig zur Spaltung (Verseifung) des Moleküls.

Die freie Säure mit drei Carboxylgruppen im Molekül kann im übrigen auch durch direkte Umsetzung von Cyanurchlorid 20 oder -bromid mit p-Aminobenzoesäure erhalten werden; diese Reaktion ist aber aus dem oben genannten Chem. Abst.-Zitat bekannt.

Die freie Säure mit drei Carboxylgruppen kann, insbesondere im Falle von Polyoxyethylenresten, auch direkt verestert werden.

Des weiteren können die Ester mit niederen Alkylresten mit anderen Alkoholen nach bekannten Methoden umgeestert werden.

Bevorzugte Verbindungen im Sinne der Erfindung sind die definitionsgemäßen Ester selbst, von denen der 2-Ethylhexylester und der 3,5,5-Trimethylpentylester ("Isononylester") besonders bevorzugt sind. Von den Polyethylen-

35

0050/35752

glykolen sind solche mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten und der Methyldiglykolester bevorzugt. Die niedrigen Ester, vor allem der Methylester, setzt man vornehmlich als Zwischenprodukt für die Herstellung der freien Säuren, Salze oder der Polyethylenglykolester ein.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen absorbieren mit einer sehr guten Extinktion den UV-B-Bereich. Durch die Variation der Reste R können Verbindungen von bestimmter Konsistenz und mit gewünschten Eigenschaften im Hinblick auf Löslichkeit und Emulgierbarkeit hergestellt werden. Die Palette der bisher verfügbaren Lichtschutzmittel wird durch die chemisch leicht zugänglichen Verbindungen in vorteilhafter Weise bereichert. So können öl- bis wasserlösliche bzw. -emulgierbare Verbindungen hergestellt werden. Die Alkalimetall- und Ammoniumsalze sind gut wasserlöslich, wohingegen die freie Säure und vor allem die Ester mit steigender Kohlenstoffzahl öllöslich sind.

20 Als wasserlösliche Ammoniumsalze sind insbesondere zu nennen das Tri-(diethanolammoniumsalz) und das Tri-(tri-ethanolammoniumsalz).

Der größte Vorteil besteht aber darin, daß die Verbindungen als UV-B-Filter mindestens doppelt so stark wirksam sind, wie die stärksten bisher bekannten Mittel, d.h.
man kommt bei der Herstellung von Lichtschutzkosmetika im
allgemeinen mit der halben Menge und weniger an Wirkstoff aus, um mit dem Stand der Technik vergleichbare

30 Lichtschutzwirkungen zu erzielen.

Die Filterwirkung für den UV-B-Bereich kann allgemein in kosmetischen Formulierungen aber auch zur Stabilisierung von Kunststoffen, Farbstofformulierungen oder Lacken ausgenutzt werden. Selbstverständlich können die Verbindungen

0050/35752

10

15

20

25

30

35

auch in Kombination mit anderen Lichtschutzmitteln zum Einsatz gelangen.

Kosmetische Präparate oder Zubereitungen enthalten die Verbindungen im allgemeinen zu 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugs-5 weise zu 0,2 bis 5 Gew.% - bezogen auf die Formulierungen - neben in der Kosmetik üblichen Trägerstoffen oder Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls üblichen kosmetischen Hilfsstoffen.

Die kosmetischen Zubereitungen enthalten ansonsten die üblichen festen, halbfesten oder flüssigen Trägerstoffe oder Verdünnungsmittel, Gemische davon und gegebenenfalls

sonstige übliche kosmetische Hilfsstoffe.

Von der Art des Trägers, Hilfsstoffes oder Verdünnungsmittels hängt es ab, ob das fertige lichtschutzmittelhaltige Präparat beispielsweise eine Lösung, ein Öl, eine Creme, eine Salbe, eine Lotion, ein Gel oder ein Pulver ist. Derartige Zubereitungen können beispielsweise der Zeitschrift "Fette und Seifen", 53. Jahrgang, Seiten 694 bis 699 (1951), der Zeitschrift "Seifen, Öle, Fette, Wachse", 1955, Seite 147, oder H. Janistyn, Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe, 3. Band, (1973) entnommen werden.

Üblicherweise verwendete kosmetische Hilfstoffe, die als Zusätze in Betracht kommen, sind beispielsweise Emulgatoren, wie Fettalkoholethoxylate, Sorbitanfettsäureester oder Lanolinderivate, Verdickungsmittel, wie Carboxymethylcellulose oder vernetzte Polyacrylsäure, Konservierungsmittel und Parfüms. Grundlage für Sonnenschutzöle sind beispielsweise pflanzliche Öle, wie Erdnußöl, Olivenöl, Sesamöl, Baumwollsamenöl, Kokosöl, Traubenkernöl, Ricinusöl oder Mineralöle, wie Vaselinöl, oder insbesondere flüssiges Paraffin, synthetische Fettsäureester und Glyceride.

Grundlage für Salben sind beispielsweise Vaseline, Lanolin, Eucerin oder Polyethylenglykole.

- Grundlage für Cremes sind beispielsweise fettreiche Cremes,

  Glycerin-, Polysaccharid-, Tylosecreme, für Cremes auf
  Basis von Fetten und Wachsen Cetylalkohol, Lanolincreme,
  Kakobutter, Bienenwachs, Stearinsäure, Stearylalkohol,
  Glycerinmonostearat, native oder mineralische Öle und Fette.
- Grundlage für Emulsionen sind beispielsweise Mischungen aus Stearylglykol, einem pflanzlichen und/oder Mineralöl, wie Mandelöl, Paraffinöl und Vaseline, und Wasser oder Mischungen aus Ethylalkohol, Wasser, Lanolin und Tragant, oder Mischungen aus Ethylalkohol, Stearin, Wasser, Tragant und Glycerin oder Mischungen aus Stearinsäure, Paraffinöl, Propyl- oder Isopropylalkohol und Wasser.
  - Bei der Stabilisierung von Kunststoffen, Farbstoffen und anderen lichtempfindlichen technischen Produkten, setzt man die erfindungsgemäß zu verwendenden Produkte im allgemeinen zu 0,2 bis 5 Gew. in die entsprechenden Stoffe durch Mischen ein.
- Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

#### Beispiel 1

20

16,2 Teile p-Aminobenzoesäureethylhexylester und 4,0 Teile
Cyanurchlorid werden in einem Benzinschnitt mit Siedepunkten zwischen 140 und 170°C gelöst. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 4 bis 8 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten aus Benzin der Siedegrenzen 120 bis 130°C umkristallisiert.

Tp 128°C, Ausbeute 70 % d.Th an 1.3.5-Trianilino-p-(carbo--2-ethylhexyl-l-oxy)-s-triazin.

UV (Ethanol):  $E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ } \$} = 1585 \text{ bei } 313,3 \text{ nm}; E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ } \$} = 456$ bei 218,7 nm. 5

In ähnlicher Weise werden die entsprechenden n-Hexyl- und 3,5,5-Trimethylpentylester hergestellt.

Der i-Amylester wird in entsprechender Weise aus p-Amino-10 benzoesäure-i-amylester erhalten. Fp 177-180°C.

UV (Ethanol):  $E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ } \$} = 1854 \text{ bei } 313,5 \text{ nm}; E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ } \$} = 596$ bei 217,7 nm.

Das Trikaliumsalz des 1,3,5-Tris-(p-aminobenzoesäure)-s--triazins schmilzt bei 250°C.

UV (Ethanol):  $E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ %}} = 1213 \text{ bei } 298,5 \text{ nm}.$ 

#### Beispiel 2

15

20

1,3,5-Trianilino-p-(carbo-ethyloxy)-s-triazin

- 25 82,6 g p-Aminobenzoesäureethylester und 30,75 g Cyanursäurechlorid werden in 1500 ml Xylol 8 Stunden unter Rückfluß am Sieden gehalten. Dabei entweicht Salzsäure. Danach wird l l Xylol zugegeben und die 80-90°C heiße Suspension mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung neutral gewaschen.
- 30 Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird diese Suspension über eine Glasfilternutsche abgesaugt, die erhaltenen weißen Kristalle mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Fp 218-223°C, Ausbeute 97 % an 1,3,5-Tris-(p-Aminobenzoesäureethylester)-triazin. UV (Ethanol): E  $\frac{1}{1}$  cm = 2080 bei 35

313 nm;  $E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ %}} = 699 \text{ bei 218 nm}.$ 

**0. Z.** 0050/35752

#### Beispiel 3

1,3,5-Trianilino-p-(carbo-octyl-l-oxy)-s-triazin

75 g p-Aminobenzoesäureoctylester und 18,5 g Cyanursäurechlorid werden in 1000 ml Xylol 8 Stunden auf 140°C erhitzt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung
wird die Reaktionslösung auf 90°C abgekühlt und zweimal
mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung sowie einmal
mit Wasser gewaschen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur
fallen weiße Kristalle aus, welche abgesaugt werden.

Ausbeute: 79 % d.Th., Fp: 140°C, UV (Ethanol):  $E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ %}} = 1555 \text{ bei } 313,3 \text{ nm}; E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ %}} = 447 \text{ bei } 218 \text{ nm}.$ 

#### Beispiel 4

15

20

1,3,5-Trianilino-p-(carbo-3,7-dimethyloctyl-l-oxy)-s-triazin

18,5 g Cyanursäurechlorid und 84 g p-Aminobenzoesäure-tetrahydrogeranylester werden in 1000 ml Xylol 8 Stunden
auf 140°C erhitzt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wird die Reaktionslösung abgekühlt und bei
90°C zweimal mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung sowie
einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die ausgefallenen weißen Kristalle
abgesaugt und getrocknet.

30 Ausbeute: 50 % d. Th; Fp 120°C; UV (Ethanol):
E 1 % = 1416 bei 313,3 nm; E 1 % = 418 bei 218,4 nm.

#### Beispiel 5

1,3,5-Trianilino-p-(carbo-decyl-1-oxy)-s-triazin

- 5 83 g p-Aminobenzoesäure-decylester und 18,5 g Cyanursäure-chlorid werden in 1000 ml Xylol 8 Stunden auf 140°C erhitzt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wird die Reaktionslösung auf 90°C abgekühlt und zweimal mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung sowie einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die ausgefallenen weißen Kristalle abgesaugt und getrocknet.
  - Ausbeute: 69 % d. Th; Fp 140°C; UV (Ethanol):  $E \stackrel{1}{}_{1} \stackrel{8}{}_{cm} = 1416$  bei 313,3 nm;  $E \stackrel{1}{}_{1} \stackrel{8}{}_{cm} = 418$  bei 217,8 nm.

#### Beispiel 6

1,3,5-Trianilino-p-(carbo-dodecyl-l-oxy)-s-triazin

18,5 g Cyanursäurechlorid und 92 g p-Aminobenzoesäuredodecylester werden in 1000 ml Xylol auf 140°C erhitzt bis
kein HCl-Gas mehr entweicht. Nach 8 Stunden wird die
Reaktionslösung auf 80°C abgekühlt und zweimal mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung sowie einmal mit Wasser
gewaschen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die
ausgefallenen Kristalle abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 82 % d. Th; Fp: 139-140°C; UV (Ethanol): 30 E  $\frac{1}{1}$  % = 1268 bei 313,2 nm; E  $\frac{1}{1}$  % = 384 bei 218,1 nm.

#### Beispiel 7

1,3,5-Trianilino-p-(carbo-3-oxa-5-hydroxypentyl-1-oxy)-s--triazin

5

106 g Diethylenglykol und 123 g 1,3,5-Tris-(p-Aminobenzoe-säure)-triazin werden in 1000 ml Xylol gelöst, mit 3 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und 10 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei werden 18 g Wasser ausgekreist. Die erhaltene Suspension wird über eine Glasfilternutsche abgesaugt. Die erhaltenen Kristalle werden getrocknet.

Ausbeute: 89 % d. Th; Fp: >250°C; UV (DMSO): E  $_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ %}} = 1369 \text{ bei } 313,5 \text{ nm}.$ 

15

10

#### Beispiel 8

1,3,5-Trianilino-p-(carbo-3-oxa-5-methoxy-pentyl-1-oxy)-s-triazin

20

75 g p-Aminobenzoesäuremethyldiglykolester und 18,5 g Cyanursäurechlorid werden in 1000 ml Xylol 8 Stunden auf 140°C erhitzt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das ausgefallene Produkt abfiltriert. Anschließend wird dreimal mit Xylol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 90 % d. Th; Fp: 129°C; UV (Ethanol):  $E \ \frac{1}{1} \ cm = 1616$  bei 313,5 nm;  $E \ \frac{1}{1} \ cm = 495$  bei 217,7 nm.

30

0. Z. <sub>0050/35752</sub>

Die nun folgenden Beispiele stellen verschiedene Anwendungsformen für die erfindungsgemäßen Lichtschutzmittel dar.

## 5 Beispiel 9

Eine Lichtschutzemulsion setzt sich wie folgt zusammen

	a)	Glycerinmonostearat	6,0	Teile
10		Triglyceryl einer C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> -Carbonsäure	5,0	Teile
		Paraffinöl	5,0	Teile
		Produkt gemäß Beispiel 1	1,5	Teile
		Talgfettalkohol + 25 Ethylenoxid (EO)	1,0	Teile
		Talgfettalkohol + 6 EO	1,0	Teile
15		1,2-Propylenglycol	3,0	Teile
		Siliconöl	0,2	Teile
		Konservierungsmittel ·	0,5	Teile
		Parfümol	0,2	Teile
		Wasser	76,6	Teile
20				
	b)	Glycerinmonostearat	6,0	Teile
		Paraffinöl	5,0	Teile
		Isopropylmyristat .	5,0	Teile
		Produkt gem. Beispiel l	1,5	Teile
25		Talgfettalkohol + 25 EO	2,0	Teile
		Talgfettalkohol + 6 EO	2,0	Teile
		Siliconöl	0,3	Teile
		Konservierungsmittel	0,5	Teile
		Parfümöl	0,2	Teile
30		Wasser	74.5	Teile

# Beispiel 10

Öl-in-Wasser-Lichtschutzcrems weisen folgende Zusammensetzung auf:

5		
	Glycerinmonostearat	8,0 Teile
	Cetylalkohol	2,0 Teile
	Talgfettalkohol + 25 EO	2,0 Teile
	Talgfettalkohol + 6 EO	2,0 Teile
10	Isopropylmyristat	15,0 Teile
15	Produkt gem. Beispiel 1	1,5 Teile
	Paraffinöl	5,0 Teile
	1.2 Propylenglycol	3,0 Teile
	Konservierungsmittel	0,5 Teile
	Parfümöl	0,2 Teile
	Wasser	60.8 Teile

## Beispiel 11

Wasser-in-Öl-Lichtschutzcrems weisen folgende Zusammensetzung auf:

	Isopropylmyrisat	20 0 m in
	Paraffinöl	20,0 Teile
25	mikrokristallines Wachs	5,0 Teile
25		6,0 Teile
	Sorbitansesquioleat	4,0 Teile
	Produkt gem. Beispiel l	1,5 Teile
	Magnesiumstearat	1,0 Teile
	Aluminiumstearat	1,0 Teile
30	1.2 Propylenglycol	
~~	Konservierungsmittel	3,0 Teile
		0,5 Teile
	Parfümöl Parfümöl	0,3 Teile
	Wasser	57.7 Teile

- 14 -

0. Z.

0050/35752

# Lichtschutzschäume weisen folgende Zusammensetzung auf:

	Stearin	3,0 Teile
5	Cetylalkohol	1,0 Teile
	Triglyceryl einer C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> -Carbonsäure	5,0 Teile
	Paraffinöl	5,0 Teile
	Produkt gem. Beisp. 1	1,5 Teile
	Fettalkohol + 25 EO	.1,0 Teile
	Siliconöl	0,1 Teile
10	Triethanolamin	0,3 Teile
	1,2 Propylenglycol	3,0 Teile
1	Konservierungsmittel	0,5 Teile
	Parfümöl	O,2 Teile
		79,4 Teile
	Wasser	

15

20

25

20

35

#### "Patentansprüche

#### 1. Verwendung von Verbindungen der Formel I

in der die Reste R gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Alkalimetall, ggf. durch organische Reste substituiertes Ammonium, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl oder einen Polyoxyethylenrest mit 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten, deren endständige OH-Gruppe durch einen Alkohol mit 1 bis 3 C-Atomen verethert sein kann, stehen, als Lichtschutzmittel.

#### 2. Verbindungen der Formel I

in der die Reste R gleich oder verschieden und für  $^{\rm C_1}$ - bis  $^{\rm C_{20}}$ -Alkyl, einen Polyoxyethylenrest mit 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten, deren endständige OH-Gruppe

10

- durch einen Alkohol mit 1 bis 3 C-Atomen verethert sein kann, Wasserstoff, Alkalimetall oder ggf. durch organische Reste substituiertes Ammonium mit der Maßgabe stehen, daß mindestens ein Rest R für einen Alkyl- oder einen Polyoxyethylenrest steht.
- 3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 2, in der die Reste R gleich sind und für C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder einen Polyoxyethylenrest mit 1 bis 6 Ethylenoxideinheiten, deren endständige OH-Gruppe methyliert ist, stehen.
- Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Ansprüchen 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel II

in der R' für C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl oder einen Polyoxyethylenrest mit 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten, deren 20 endständige OH-Gruppe durch einen Alkohol mit 1 bis 3 C-Atomen verethert sein kann, steht, mit Cyanurchlorid oder -bromid im Molverhältnis 3 : 1 bis 4 : 1 umsetzt und gegebenenfalls den erhaltenen Ester mit höchstens zwei Drittel der zur vollständigen Ver-25 seifung erforderlichen Menge an Verseifungsmitteln in die freie Säuren bzw. deren Alkali- oder gegebenenfalls durch organische Reste substituierten Ammoniumsalze überführt oder mit einem Alkohol R\*OH, in dem R" die für Formel II angegebenen Bedeutungen hat, 30 umsetzt, oder eine freie Säure der Formel I, in der R ein Wasserstoffatom bedeutet, direkt verestert.

0. Z.

0050/35752

5. Kosmetische Zubereitung, enthaltend eine Verbindung der Formel I

in der die Reste R gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Alkalimetall, ggf. durch organische Reste substituiertes Ammonium, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl oder einen Polyoxyethylenrest mit 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten, deren endständige OH-Gruppe durch einen Alkohol mit 1 bis 3 C-Atomen verethert sein kann, stehen, als Lichtschutzmittel in einer Menge von O,1 bis 10 Gew.% neben in der Kosmetik üblichen Trägerstoffen oder Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls üblichen kosmetischen Hilfsstoffen.

D

25

5

10

15

20